

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 31 615 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
B 01 D 19/04
B 01 F 17/34
D 06 F 39/06
// C09D 7/12

②① Aktenzeichen: 197 31 615.8
②② Anmeldetag: 23. 7. 97
④③ Offenlegungstag: 5. 2. 98

DE 197 31 615 A 1

③⑩ Unionspriorität:

08/688.892 31.07.96 US

⑦① Anmelder:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

⑦④ Vertreter:

Sieb, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 69514
Laudenbach

⑦② Erfinder:

Liao, Wen P., Clifton Park, N.Y., US; Horne, Adam J.,
Clifton Park, N.Y., US

⑤④ Verdünnungsstabile Konzentrate schaumverhütender Emulsionen

⑤⑦ Eine W/O-Emulsion, umfassend ein Siliconöl, Siliciumdioxid, Emulgatoren und Verdickungsmittel, das die Eigenschaft hat, daß sich die Emulsion beim Verdünnen in eine O/W-Emulsion umwandelt, die als ein Schaumverhütungsmittel brauchbar ist.

DE 197 31 615 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Schaumverhütungs-Konzentrat, das im konzentrierten Zustand eine W/O-Emulsion ist, sich beim Verdünnen jedoch umkehrt und eine O/W-Emulsion bildet, die weiterhin als ein Schaumverhütungsmittel wirkt.

Hintergrund der Erfindung

Schaumverhütende Zusammensetzungen sind Materialien, die bei der Zugabe zu einer schäumenden Flüssigkeit die Rate des Zusammenfallens eines Schaumes mit Bezug auf die Rate der Schaumbildung äquilibrieren oder beschleunigen. Üblicherweise werden solche Materialien in geringen Konzentrationen hinzugegeben. Schaumverhütungsmittel haben Anwendung in einer weiten Vielfalt von Herstellungs- und Behandlungs-Verfahren gefunden, z. B. bei Farben und Latices, Überzugs-Verfahren, Textilien, Gärungs-Verfahren, der Polymer-Herstellung, Reinigungs-Verbindungen, Pulpe und Papier, Abwasser-Behandlung und Kühltürmen.

Es ist allgemein eine erwünschte Eigenschaft, daß Schaumverhütungsmittel für das Produkt oder System, in dem sie eingesetzt werden, inert sind, d. h., daß sie keine nachteilige Auswirkung haben. Die Komponenten einer schaumverhütenden Zusammensetzung bestehen im allgemeinen aus primären und sekundären Schaumverhütungsmitteln, einem Träger, einem Emulgator und, falls erwünscht, einem Stabilisierungsmittel. Das primäre Schaumverhütungsmittel ist üblicherweise ein hydrophobes Siliciumdioxid, das in einem Öl, wie einem Kohlenwasserstoffwachs, einer Fettsäure, einem Fettsäureester oder Fettsäureamid, dispergiert ist. Es ist die Kombination der beiden Bestandteile, die die schaumverhütende Wirkung erzeugt, weil hydrophobes Siliciumdioxid selbst für das Zusammenfallen von Schäumen inaktiv ist. Das sekundäre Schaumverhütungsmittel ist üblicherweise ein Silicon oder Fettalkohol oder -säureester, das bzw. der die schaumverhütende Wirkung des primären Schaumverhütungsmittels verstärkt. Typischerweise eingesetzte Träger schließen Kohlenwasserstofföle und Lösungsmittel, Wasser und Fettalkohole oder Ester ein. Emulgatoren dienen der Einführung der primären und sekundären Schaumverhütungsmittel in das behandelte System.

Es gibt zwei Grundarten von schaumverhütenden Zusammensetzungen, die Siliconverbindungen umfassen. Die erste Art ist eine Zusammensetzung, die Materialien benutzt, die eine besondere untere, kritische Löslichkeitstemperatur haben, wie Siliconpolyether. Die Art der Verwendung solcher Materialien schließt den Einsatz der Zusammensetzung bei einer Temperatur oberhalb ihrer unteren, kritischen Löslichkeitstemperatur ein, die ein Temperaturbereich ist, bei dem das Material seine Löslichkeit in Wasser verliert und deshalb als ein Schaumverhütungsmittel wirkt. Wegen der Beschränkung auf die untere, kritische Löslichkeitstemperatur haben diese Arten von schaumverhütenden Zusammensetzungen nur eine begrenzte Brauchbarkeit, weil sie nur innerhalb eines engen Temperaturbereiches funktionieren.

Die US-PS 5,106,535 lehrt eine entschäumende Zusammensetzung auf Siliconbasis, die ein polyoxyalkylen-substituiertes Polyorganosiloxan, eine Dimethylsilicon-Flüssigkeit und ein fein zerteiltes Siliciumdioxid-Pulver umfaßt. Um als ein Entschäumungsmittel zu wirken, erfordert die Zusammensetzung der '535-PS ein oberflächenaktives Mittel zum Dispergieren in wässrigen Systemen, um das Schäumen zu kontrollieren. Das Erfordernis, daß ein oberflächenaktives Mittel notwendig ist für das Dispergieren der entschäumenden Zusammensetzung, wurde durch die Einbeziehung eines zweiten polyoxyalkylen-modifizierten Silicons in die Zusammensetzung modifiziert, das als ein oberflächenaktives Mittel wirkt, wie in der US-PS 5,244,599 gelehrt.

Die US-PS 5,169,561 beschreibt ein ungewöhnliches, schaumverhütendes Konzentrat, bei dem das fein zerteilte Siliciumdioxid mit einem antimikrobiellen Mittel chemisch behandelt wurde, um die Zusammensetzung beständig gegen bakterielle Verunreinigung zu machen.

Die zweite und traditionellere Art einer schaumverhütenden Zusammensetzung ist eine O/W-Emulsion, hergestellt durch Emulgieren eines Siliconpolymers und fein zerteilten Siliciumdioxids. Während diese Emulsionsarten im allgemeinen sehr wirksam als Schaumverhütungsmittel sind, sind sie bei Verdünnung nicht stabil. Weil solche O/W-Emulsionen, die als Schaumverhütungsmittel wirken, thermodynamisch instabil sind, wurden Verdickungsmittel zur Erhöhung der Viskosität der wässrigen Phase hinzugegeben, um die Absetzrate der Teilchen zu verzögern, was die Lagerstabilität der Emulsion erhöht. Wenn diese Emulsionen mit Wasser verdünnt werden, wird die Viskosität durch die Verdünnung verringert, und die Emulsion wird instabil.

Es gibt daher einen Bedarf für ein traditionelles Schaumverhütungsmittel, das in einen weiten Bereich von Konzentrationen verdünnt werden kann und als ein Schaumverhütungsmittel wirksam bleibt.

Zusammenfassung der Erfindung

Es wird nun eine W/O-Emulsion offenbart, die als ein Schaumverhütungsmittel wirkt und sich beim Verdünnen in eine O/W-Emulsion umwandelt, die weiter als ein Schaumverhütungsmittel über einen weiten Bereich von Konzentrationen wirkt.

Die vorliegende Erfindung schafft somit eine W/O-Emulsion, umfassend:

(a) von etwa 1 bis etwa 99 Gew.-% eines Polyorganosiloxans der allgemeinen Formel

MD_xM

worin $M = R^1R^2R^3Si$ worin R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen,
 $D = R^4R^5SiO_{2/2}$, worin R^4 und R^5 jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der stöchiometrische, tiefgestellte Buchstabe x einen Wert im Bereich von etwa 1 bis etwa 10.000 hat, die Viskosität des Polyorganosiloxans im Bereich von etwa 1 bis etwa 10.000.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C liegt;
 (b) von etwa 0,01 bis etwa 50,0 Gew.-% eines fein zerteilten Siliciumdioxids mit einer Größe im Bereich von etwa 0,001 bis etwa 1,000 µm mittlerer Teilchendurchmesser;
 (c) von etwa 0,10 bis etwa 50,0 Gew.-% eines Emulgators oder einer Mischung von Emulgatoren mit im Mittel einem hydrophil-lipophilen Ausgleichsverhältnis (HLB-Wert) im Bereich von etwa 2 bis etwa 20;
 (d) von etwa 0,001 bis etwa 20,0 Gew.-% eines Verdickungsmittels oder einer Mischung wasserlöslicher Verdickungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Polyamiden, Polyaminen, Styrolsulfonatpolymeren, Polyethylenoxiden und Cellulosederivaten mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 100 bis etwa 100.000.000 Dalton, und
 (e) von etwas mehr als 0 bis etwa 20,0 Gew.-% Wasser, wobei bei Zugabe der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge, die ein größeres Gewicht hat als die W/O-Emulsion, sich die genannte Emulsion in eine O/W-Emulsion umkehrt, die das Schäumen verringert.

Die vorliegende Erfindung schafft auch ein Verfahren zum-Verringern des Schäumens, umfassend:

(a) Herstellen einer W/O-Emulsion, umfassend:

(i) von etwa 1 bis etwa 99 Gew.-% eines Polyorganosiloxans der allgemeinen Formel

MD_xM

worin $M = R^1R^2R^3SiO_{1/2}$, worin R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen,
 $D = R^4R^5SiO_{2/2}$, worin R^4 und R^5 jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der stöchiometrische, tiefgestellte Buchstabe x einen Wert im Bereich von etwa 1 bis etwa 10.000 hat, die Viskosität des Polyorganosiloxans im Bereich von etwa 1 bis etwa 10.000.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C liegt;
 (ii) von etwa 0,01 bis etwa 50,0 Gew.-% eines fein zerteilten Siliciumdioxids mit einer Größe im Bereich von etwa 0,001 bis etwa 1,000 µm mittlerer Teilchendurchmesser;
 (iii) von etwa 0,10 bis etwa 50,0 Gew.-% eines Emulgators oder einer Mischung von Emulgatoren mit im Mittel einem hydrophil-lipophilen Ausgleichsverhältnis (HLB-Wert) im Bereich von etwa 2 bis etwa 20;
 (iv) von etwa 0,001 bis etwa 20,0 Gew.-% eines Verdickungsmittels oder einer Mischung von wasserlöslichen Verdickungsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Polyamiden, Polyaminen, Styrolsulfonatpolymeren, Polyethylenoxiden und Cellulosederivaten mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 100 bis etwa 100.000.000 Dalton, und
 (v) von etwas mehr als 0 bis etwa 20,0 Gew.-% Wasser, wobei bei Zugabe der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge, die ein größeres Gewicht hat als die W/O-Emulsion, sich die genannte Emulsion in eine O/W-Emulsion umkehrt, die das Schäumen verringert;

(b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem größeren Gewicht als dem der W/O-Emulsion, und

(c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in einer O/W-Emulsion, wobei die Rate des Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung ist eine W/O-Emulsion, umfassend:

(a) von etwa 1 bis etwa 99 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 95 Gew.-%, bevorzugter von etwa 25 bis etwa 90 Gew.-% und am bevorzugtesten von etwa 60 bis etwa 85 Gew.-% eines Polyorganosiloxans der allgemeinen Formel

MD_xM

worin $M = R^1R^2R^3SiO_{1/2}$, worin R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugter Reste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und am bevorzugtesten Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Trifluorpropyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, Phenyl und Benzyl sind;
 worin $D = R^4R^5SiO_{2/2}$, worin R^4 und R^5 unabhängig einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugter Reste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und am bevorzugtesten Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Trifluorpropyl, n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, Phenyl und Benzyl sind, der stöchiometrische, tiefgestellte Buchstabe x einen Wert von etwa 1 bis etwa 10.000, vorzugsweise von etwa

10 bis etwa 5.000, bevorzugter von etwa 50 bis etwa 3.000 und am bevorzugtesten von etwa 100 bis etwa 1.000 hat, wobei die Viskosität des Polyorganosiloxans im Bereich von etwa 10.000.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 1.000.000 mPa·s bei 25°C, bevorzugter von etwa 50 bis etwa 100.000 mPa·s bei 25°C und am bevorzugtesten von etwa 100 bis etwa 10.000 mPa·s bei 25°C liegt;

(b) von etwa 0,01 bis etwa 50,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,10 bis etwa 30,0 Gew.-%, bevorzugter von etwa 0,50 bis etwa 20,0 Gew.-% und am bevorzugtesten von etwa 1,0 bis etwa 10,0 Gew.-% eines fein zerteilten Siliciumdioxids mit einer Größe im Bereich von etwa 0,001 bis etwa 1,000 µm mittlerer Teilchendurchmesser, vorzugsweise von etwa 0,010 bis etwa 100 µm mittlerer Teilchendurchmesser, bevorzugter von etwa 0,050 bis etwa 50 µm mittlerer Teilchendurchmesser und am bevorzugtesten von etwa 0,100 bis etwa 10 µm mittlerer Teilchendurchmesser;

(c) von etwa 0,10 bis etwa 50,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 1,0 bis etwa 40,0 Gew.-%, bevorzugter von etwa 5,0 bis etwa 30,0 Gew.-% und am bevorzugtesten von etwa 10,0 bis etwa 20,0 Gew.-% eines Emulgators oder einer Mischung von Emulgatoren mit im Mittel einem hydrophil-lipophilen Ausgleichs (HLB)-Verhältnis im Bereich von etwa 2 bis 20, vorzugsweise von etwa 3 bis etwa 18, bevorzugter von etwa 4 bis etwa 16 und am bevorzugtesten von etwa 5 bis etwa 14 und

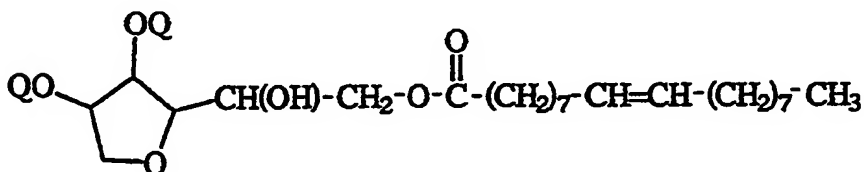
(d) von etwa 0,001 bis etwa 20,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,010 bis etwa 15,0 Gew.-%, bevorzugter von etwa 0,050 bis etwa 10,0 Gew.-% und am bevorzugtesten von etwa 0,10 bis etwa 5,0 Gew.-% eines Verdickungsmittels oder einer Mischung von Verdickungsmitteln, die wasserlösliche Polymere sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Polyamiden, Polyaminen, Styrolsulfonat-Polymeren, Polyethylenoxiden und Cellulosederivaten mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 100 bis etwa 100.000.000 Dalton, vorzugsweise von etwa 1.000 bis etwa 50.000.000 Dalton, bevorzugter von etwa 10.000 bis etwa 10.000.000 Dalton und am bevorzugtesten von etwa 100.000 bis etwa 5.000.000 Dalton und

(e) von etwas mehr als 0 bis etwa 20,0 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,01 bis etwa 15,0 Gew.-%, bevorzugter von etwa 0,050 bis etwa 10,0 Gew.-% und am bevorzugtesten von etwa 0,100 bis etwa 5,0 Gew.-% Wasser, wobei diese Zusammensetzung eine schaumverhütende Zusammensetzung ist.

Die Auswahl des Emulgators wird von zwei Betrachtungen beherrscht: 1) Mischbarkeit im Silicon und 2) dem HLB-Wert. Es ist erforderlich, daß die Emulgatoren mit der Siliconphase mischbar sind, um eine W/O-Emulsion zu ergeben, die sich bei Verdünnung in eine O/W-Emulsion umkehrt. Die Mischbarkeit im Silicon wird durch einen einfachen Test bestimmt, bei dem das Silicon und der Emulgator vermischt und auf eine Temperatur zwischen 30 und 50°C erhitzt werden. Die Mischung wird in diesem Temperaturbereich gehalten, bis eine homogene Mischung erhalten ist. Dann wird die Mischung aus Emulgator und Silicon auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Anmelderin definiert einen mit Silicon mischbaren Emulgator als den Emulgator, der eine homogene Mischung mit dem Silicon nach dem Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 30 und 50°C, gefolgt vom Abkühlen auf Raumtemperatur, bildet. Ein Emulgator, der keine homogene Mischung bildet, ist nicht mischbar. Während einige Emulgatoren das Kriterium dieses Tests unabhängig vom benutzten Silicon erfüllen, können andere Emulgatoren mehr oder minder befriedigend sein in Abhängigkeit von der Viskosität des Silicons. Die zweite Bedingung, die das Emulsionsmittel erfüllen muß, ist die, daß sich die anfänglich gebildete W/O-Emulsion bei Verdünnung mit Wasser in eine O/W-Emulsion umkehren muß. Die Mischbarkeit und die Fähigkeit, die Emulsion bei Verdünnung umzukehren, ergeben daher die notwendigen und genügenden Bedingungen zur Definition des Emulgators.

Eine bevorzugte Klasse von Emulsionsmitteln sind die Esterderivate der Ölsäure. Bevorzugte Emulsionsmittel sind daher, z. B., Ölsäuremono-, -di- und -triglyceride, Polyethylenoxid-sorbitan-mono-, -di- und -trioleate und ähnliche, d. h., oberflächenaktive Oleat-Mittel.

Innerhalb des Bereiches der HLB-Werte, die für den Emulgator am bevorzugtesten sind, haben sich die Oleat-Derivate der allgemeinen Formel:



worin jedes Q unabhängig definiert ist durch die Formel $-(\text{CR}^{11}\text{R}^{12}\text{CR}^{13}\text{R}^{14}-\text{O})_n-\text{H}$, worin R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} entweder Wasserstoff oder einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind, und n einen Wert im Bereich von 0 bis etwa 100 hat, als besonders wirksam erwiesen.

Der bevorzugteste Bereich der HLB-Werte ist der von 5 bis 14. wird dieser Bereich an seinen Eckpunkten erweitert, dann kann eine große Anzahl mischbarer, oberflächenaktiver Mittel benutzt werden, um eine W/O-Emulsion herzustellen, die sich bei Verdünnung in eine O/W-Emulsion umkehrt. Wird der Bereich auf Werte weniger als 5 oder größer als 14 erweitert, dann verschlechtert sich jedoch die Stabilität der W/O-Emulsion vor dem Verdünnen mit Wasser.

Die Verdickungsmittel sind im allgemeinen wasserlösliche Polymere, die anionisch, nicht ionisch oder kationisch in entweder fester oder flüssiger Form sein können. Im allgemeinen kann irgendein geeignetes Verdickungsmittel benutzt werden, solange die Emulsion durch das Verdickungsmittel nicht gebrochen wird. Die Verdickungsmittel können irgendein wasserlösliches Polymer sein, das die Emulsion nicht bricht. Besonders

bevorzugte Verdickungsmittel sind Verdickungsmittel, die wasserlösliche Polymere sind, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Polyamiden, Polyaminen, Styrolsulfonat-Polymeren, Polyethylenoxiden und Cellulosederivaten mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 100 bis etwa 100.000.000 Dalton.

Die Schaumverhütungsmittel der vorliegenden Erfindung, W/O-Emulsionen, werden allgemein hergestellt durch Vermischen eines Silicons, eines wasserlöslichen Polymers, von Emulgatoren, Wasser und einem wahlweisen Neutralisationsmittel. Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, den Umfang der beigefügten Ansprüche aber in keiner Weise begrenzen. Alle hier genannten US-PSn werden hiermit durch Bezugnahme aufgenommen.

Experimentelles

Beispiele 1—3

Tabelle 1 zeigt die Gewichte der verschiedenen Komponenten, die zur Herstellung einer schaumverhütenden Zusammensetzung benutzt werden können, die mit Wasser verdünnt werden kann.

Tabelle 1

Schaumverhütende Zusammensetzungen

Komponente Gewicht in g	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
AF9000™ (1)	15	15	15
Arlacel 186™ (2)	5	4	6
Polysorbat 80™ (3)	5,14	6	4
SF96-350™ (4)	15	15	15
EMA10™ (5)	0,47	0,47	0,47

Bemerkungen zur Tabelle 1:

1. AF9000™ ist eine schaumverhütende Zusammensetzung, enthaltend mit Hexamethyldisilazan behandeltes Siliciumdioxid und Polydimethylsiloxan, hergestellt durch GE Silicones, Waterford, New York.
2. Arlacel 186™ ist eine Mischung fettbildender Fettsäuremono- und -diglyceride, hergestellt durch ICI Americas of Wilmington, Delaware.
3. Polysorbat 80™ ist ein Polyethylenoxid (20)-sorbitanmonooleat, hergestellt durch ICI Americas of Wilmington, Delaware.
4. SF96-350™ ist ein Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 350 mPa·s (centipoise) bei 25°C, hergestellt durch GE Silicones, Waterford, New York.
5. EMA10™ ist eine Polymeremulsion, enthaltend Copolymer von Acrylamid und Natriumacrylat, hergestellt durch Chemtall of Riceborough, Georgia.

Beispiel 4

Eine konzentrierte, schaumverhütende Zusammensetzung wurde folgendermaßen zubereitet: 30 g Span80™ (Sorbitanmonooleat der ICI Americas), 70 g Tween 85™ (Polyethylenoxid(20)-sorbitan-trioleat der ICI Americas), 180 g SF96-350 und 20 g eines mit Hexamethyldisilazan behandelten, gefällten Siliciumdioxids wurden vermischt und homogenisiert, bis sie gleichmäßig waren. 38 g der so hergestellten Mischung wurde mit 2 g EM533™, einer W/O-Emulsion von etwa 40 Gew.-% Acrylamid und Natriumacrylat-Copolymer vermischt. Das resultierende, schaumverhütende Konzentrat war eine Emulsion, die leicht mit Wasser verdünnt werden konnte.

Beispiel 5

Eine Vormischung, bestehend aus 40,2 g einer Mischung von 5 bis 15 Gew.-% von mit Hexamethyldisilazan behandeltem, pyrogenem Siliciumdioxid und 85,95 Gew.-% von mit Hexamethyldisilazan behandeltem, gefälltem Siliciumdioxid, 361,8 g eines Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 350 mPa·s bei 25°C wurde homogenisiert, bis sie gleichmäßig war. 68,0 g von Span80™ und 12,7 g von Tween 85™ wurden zu der Mischung aus Siliconöl und Siliciumdioxid hinzugegeben und gut vermischt. Diese Vormischung wurde zur Herstellung weiterer schaumverhütender Konzentrate eingesetzt, und sie wird in den späteren Beispielen als Vormischung A bezeichnet.

Tabelle 2

Schaumverhütende Zusammensetzungen

Komponente	Beispiel	Beispiel	Beispiel	Beispiel
Gewicht in g	6	7	8	9
Vormischung A (Beispiel 5)	15	15	15	15
SF 18-350 (1)	16,66	16,66	16,66	16,66
Span 80 TM	3,12	2,64	2,04	1,53
Tween 85 TM	0,61	1,21	1,81	2,62
EM533 TM (2)	0,2	0,2	0,2	0,2

Bemerkungen zur Tabelle 2:

(1) SF 18-350 ist ein Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 350 mPa·s bei 25°C, hergestellt durch GE Silicones, Waterford, New York.

(2) EM533TM ist eine W/O-Emulsion von etwa 40 Gew.-% Acrylamid und Natriumacrylat-Copolymer, hergestellt durch Chemtall, Riceborough, Georgia.

Beispiel 10

200 g der Vormischung A (Beispiel 5) wurden mit 26,41 g Span 80TM und 23,73 g Tween 85TM vermischt, gefolgt von der Zugabe von 249,87 g von SF 18-350, um eine Vormischung B herzustellen.

Beispiel 11

Zu 300 g der Vormischung B wurden 6,1 g Pemulen TR-1TM, 2,30 g einer 50 gew.-%-igen, wässrigen NaOH und 5 g Wasser hinzugegeben. Pemulen TR-1TM ist eine Polyacrylsäure, hergestellt durch B.F. Goodrich, Cleveland, Ohio. Die Zubereitung war mit Wasser verdünnbar.

Beispiel 12

Zu 10 g Pemulen TR-1TM wurden 96 g Wasser hinzugegeben, um eine wässrige Aufschlämmung herzustellen, die 9,43 Gew.-% Pemulen TR-1TM enthielt. Zu 22 g der wässrigen Aufschlämmung von Pemulen TR-1TM wurde 200 g Vormischung B hinzugegeben, gefolgt von der Zugabe von 0,65 g einer 50 gew.-%-igen, wässrigen NaOH. Die Zubereitung war mit Wasser verdünnbar.

Beispiel 13

Ein großer Reaktionskessel wurde mit 241,8 kg von SF 18-350, 28,148 kg einer Mischung von 5 bis 15 Gew.-% von mit Hexamethyldisilazan behandeltem, pyrogenem Siliciumdioxid und 85 bis 95 Gew.-% von mit Hexamethyldisilazan behandeltem, gefälltem Siliciumdioxid und 0,272 kg Ölsäure gefüllt. Die Mischung wurde unter Rühren auf 120°C erhitzt. Nach dem Rühren für 4 Stunden bei 120°C wurde die Mischung auf 25°C abgekühlt. Es wurden dann 11,259 kg Pemulen TR-1TM hinzugegeben und die Mischung gerührt, bis sie gleichmäßig war. Die resultierende Mischung wurde mittels eines Gaulin-Mischers in einem zweiten Kessel homogenisiert. Zu diesem die homogenisierte Mischung enthaltenden, zweiten Kessel gab an 92,071 kg Span 80TM, 48,941 kg Tween 85TM und 432,753 kg SF 18-350, gefolgt von zweistündigem Mischen. Während die Mischung gerührt wurde, gab man 28,148 kg Wasser bei einer Temperatur von 20 bis 35°C hinzu. Nach der ersten Stunde des Mischens wurden 3,632 kg Proxel GXLTM, 0,908 kg Methylparaben und 0,908 kg Propylparaben als eine Biocid-Mischung hinzugegeben. Nachdem alle Materialien eingemischt worden waren, gab man 19,159 kg einer 10 gew.-%-igen, wässrigen NaOH hinzu. Diese Zubereitung wurde, wie in Tabelle 3 gezeigt, mit verschiedenen Mengen Wasser verdünnt.

Tabelle 3

Verdünnung des schaumverhütenden Konzentrats von Beispiel 13

Bezeichnung	Gewichtsteile Wasser	Gewichtsteile der Zubereitung von Beispiel 13	Gesamt-Gewichtsteile	Siliconmenge, Gew.-%
13A	1	15	16	5
13B	1	7	8	10
13C	1	3	4	20
13D	1	1,66	2,66	30

Die Viskosität der verschiedenen, verdünnten Zubereitungen von Beispiel 13 wurde durch die Zugabe einer 10gew.-%igen, wässrigen Essigsäure eingestellt. Es wurde genügend Essigsäure-Lösung hinzugegeben, um den pH zu ändern, was zu einer Änderung der Viskosität des verdünnten Konzentrates führte. Wie in Tabelle 4 gezeigt, erzeugen relativ geringe Änderungen im pH-Niveau deutliche Änderungen in der Viskosität der schaumverhütenden Konzentrate.

Tabelle 4

Viskositäts-pH-Beziehungen für schaumverhütendes Konzentrat

13B		13C		13D	
pH	Viskosität mPa·s bei 25°C	pH	Viskosität mPa·s bei 25°C	pH	Viskosität mPa·s bei 25°C
5,80	8.870	5,40	18.700	6,15	22.600
5,22	4.070	5,00	9.400	5,25	14.800
5,15	815	4,59	2.400	4,48	11.400
4,97	230	4,40	675	4,30	3.700
				4,10	1.900
				4,03	1.150

Patentansprüche

1. W/O-Emulsion, umfassend:

(a) von etwa 1 bis etwa 99 Gew.-% eines Polyorganosiloxans der allgemeinen Formel



worin $\text{M} = \text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$, worin R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen,

$\text{D} = \text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$, worin R^4 und R^5 jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der stöchiometrische, tiefgestellte Buchstabe x einen Wert im Bereich von etwa 1 bis etwa 10.000 hat, die Viskosität des Polyorganosiloxans im Bereich von etwa 1 bis etwa 10.000.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C liegt;

(b) von etwa 0,01 bis etwa 50,0 Gew.-% eines fein zerteilten Siliciumdioxids mit einer Größe im Bereich von etwa 0,001 bis etwa 1,000 µm mittlerer Teilchendurchmesser;

(c) von etwa 0,10 bis etwa 50,0 Gew.-% eines Emulgators oder einer Mischung von Emulgatoren mit im Mittel einem hydrophil-lipophilen Ausgleichsverhältnis (HLB-Wert) im Bereich von etwa 2 bis etwa 20;

(d) von etwa 0,001 bis etwa 20,0 Gew.-% eines Verdickungsmittels oder einer Mischung wasserlöslicher

Verdickungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Polyamiden, Polyaminen, Styrolsulfonatpolymeren, Polyethylenoxiden und Cellulosederivaten mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 100 bis etwa 100.000.000 Dalton, und

(e) von etwas mehr als 0 bis etwa 20,0 Gew.-% Wasser, wobei sich bei Zugabe der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge, die ein größeres Gewicht hat als die W/O-Emulsion, die genannte Emulsion in eine O/W-Emulsion umkehrt, die das Schäumen verringert.

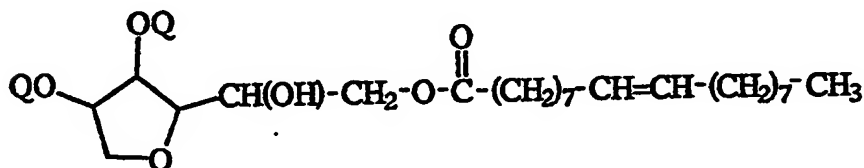
2. W/O-Emulsion nach Anspruch 1, worin der Emulgator einen HLB-Wert im Bereich von etwa 3 bis etwa 18 hat.

3. W/O-Emulsion nach Anspruch 1, worin der Emulgator einen HLB-Wert im Bereich von etwa 4 bis etwa 16 hat.

4. W/O-Emulsion nach Anspruch 1, worin der Emulgator einen HLB-Wert im Bereich von etwa 5 bis etwa 14 hat.

5. W/O-Emulsion nach Anspruch 4, worin der Emulgator ein Ölsäureester ist.

6. W/O-Emulsion nach Anspruch 5, worin der Ölsäureester die Formel hat:



worin jedes Q unabhängig definiert ist durch die Formel $\text{---(CR}^{11}\text{R}^{12}\text{CR}^{13}\text{R}^{14}\text{---O---)}_n\text{---H}$, worin R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} entweder Wasserstoff oder einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen sind, und n einen Wert im Bereich von 0 bis etwa 100 hat.

7. W/O-Emulsion nach Anspruch 5, worin der Ölsäureester einen Glycerinester umfaßt.

8. W/O-Emulsion nach Anspruch 5, worin der Ölsäureester einen Monoester von Glycerin umfaßt.

9. W/O-Emulsion nach Anspruch 5, worin der Ölsäureester einen Triester von Glycerin umfaßt.

10. W/O-Emulsion, bestehend im wesentlichen aus:

(a) von etwa 1 bis etwa 99 Gew.-% eines Polyorganosiloxans der allgemeinen Formel



worin $\text{M} = \text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$, worin R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen,

$\text{D} = \text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$, worin R^4 und R^5 jeweils unabhängig ausgewählt sind aus einwertigen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der stöchiometrische, tiefgestellte Buchstabe x einen Wert im Bereich von etwa 1 bis etwa 10.000 hat, die Viskosität des Polyorganosiloxans im Bereich von etwa 1 bis etwa 10.000.000 mPa·s (centipoise) bei 25°C liegt;

(b) von etwa 0,01 bis etwa 50,0 Gew.-% eines fein zerteilten Siliciumdioxids mit einer Größe im Bereich von etwa 0,001 bis etwa 1,000 µm mittlerer Teilchendurchmesser;

(c) von etwa 0,10 bis etwa 50,0 Gew.-% eines Emulgators oder einer Mischung von Emulgatoren mit im Mittel einem hydrophil-lipophilen Ausgleichsverhältnis (HLB-Wert) im Bereich von etwa 2 bis etwa 20;

(d) von etwa 0,001 bis etwa 20,0 Gew.-% eines Verdickungsmittels oder einer Mischung wasserlöslicher Verdickungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Polyamiden, Polyaminen, Styrolsulfonatpolymeren, Polyethylenoxiden und Cellulosederivaten mit einem Molekulargewicht im Bereich von etwa 100 bis etwa 100.000.000 Dalton, und

(e) von etwas mehr als 0 bis etwa 20,0 Gew.-% Wasser, wobei sich bei Zugabe der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge, die ein größeres Gewicht hat als die W/O-Emulsion, die genannte Emulsion in eine O/W-Emulsion umkehrt, die das Schäumen verringert.

11. Verfahren zum Verringern von Schaum, umfassend:

(a) Herstellen einer W/O-Emulsion nach Anspruch 1,

(b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem Gewicht, das größer als das der W/O-Emulsion ist und

(c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion, wobei die Rate des Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.

12. Verfahren zum Verringern von Schaum, umfassend:

(a) Herstellen einer W/O-Emulsion nach Anspruch 2,

(b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem Gewicht, das größer als das der W/O-Emulsion ist und

(c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion, wobei die Rate des Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.

13. Verfahren zum Verringern von Schaum, umfassend:

(a) Herstellen einer W/O-Emulsion nach Anspruch 3,

(b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem Gewicht, das größer als das der W/O-Emulsion ist und

(c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion, wobei die Rate des

- Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.
14. Verfahren zum Verringern von Schaum, umfassend:
 - (a) Herstellen einer W/O-Emulsion nach Anspruch 4,
 - (b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem Gewicht, das größer als das der W/O-Emulsion ist und
 - (c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion, wobei die Rate des Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.
 15. Verfahren zum Verringern von Schaum, umfassend:
 - (a) Herstellen einer W/O-Emulsion nach Anspruch 5,
 - (b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem Gewicht, das größer als das der W/O-Emulsion ist und
 - (c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion, wobei die Rate des Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.
 16. Verfahren zum Verringern von Schaum, umfassend:
 - (a) Herstellen einer W/O-Emulsion nach Anspruch 6,
 - (b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem Gewicht, das größer als das der W/O-Emulsion ist und
 - (c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion, wobei die Rate des Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.
 17. Verfahren zum Verringern von Schaum, umfassend:
 - (a) Herstellen einer W/O-Emulsion nach Anspruch 7,
 - (b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem Gewicht, das größer als das der W/O-Emulsion ist und
 - (c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion, wobei die Rate des Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.
 18. Verfahren zum Verringern von Schaum, umfassend:
 - (a) Herstellen einer W/O-Emulsion nach Anspruch 8,
 - (b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem Gewicht, das größer als das der W/O-Emulsion ist und
 - (c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion, wobei die Rate des Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.
 19. Verfahren zum Verringern von Schaum, umfassend:
 - (a) Herstellen einer W/O-Emulsion nach Anspruch 9,
 - (b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem Gewicht, das größer als das der W/O-Emulsion ist und
 - (c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion, wobei die Rate des Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.
 20. Verfahren zum Verringern von Schaum, bestehend im wesentlichen aus:
 - (a) Herstellen einer W/O-Emulsion nach Anspruch 1,
 - (b) Hinzugeben der W/O-Emulsion zu einer Wassermenge mit einem Gewicht, das größer als das der W/O-Emulsion ist und
 - (c) Umkehren der Emulsion von einer W/O-Emulsion in eine O/W-Emulsion, wobei die Rate des Zusammenfallens des Schaumes die Rate der Schaumbildung übersteigt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.